

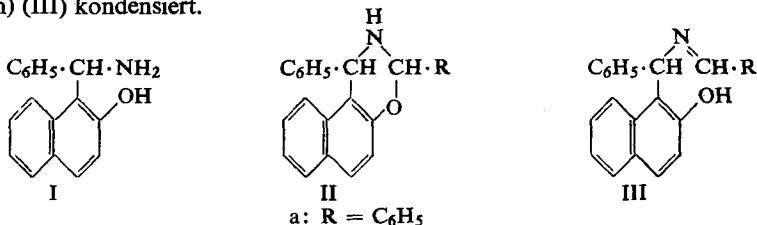
CEMIL DIKMEN und CELÂL TÜZÜN
**Über die Konstitution der *o,o'*-hydroxylierten
 Schiffischen Basen (Azomethin-Oxazintautomerie)**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Ankara

(Eingegangen am 17. Dezember 1957)

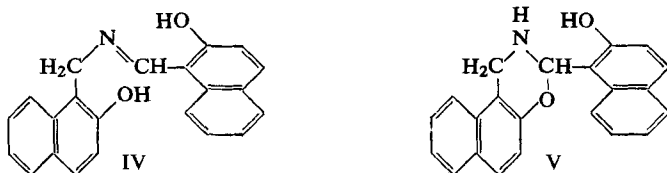
Auf den Hinweis, daß für die *o,o'*-hydroxylierten Schiffischen Basen sowohl die Azomethin-, als auch die Naphthoxazinformel in Betracht zu ziehen ist, wurde ein Vertreter dieser Klasse, das Salicylaldehyd-[2-hydroxy-naphthyl-(1)-methylimid] (VI), erst mit Dimethylsulfat und dann mit Diazomethan methyliert. Mit ersterem entstand das Dimethoxy-, mit letzterem dagegen das Monomethoxyderivat. Das Proton einer der beiden phenolischen Hydroxylgruppen tritt, wegen Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung, mit Diazomethan nicht in Reaktion. Unter den Methylierungsprodukten wurden keine Oxazinderivate aufgefunden.

Nach M. BETTI¹⁾ liefert α -[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-benzylamin (I) bei der Kondensation mit aliphatischen Aldehyden Naphthoxazinderivate (II), während es sich mit aromatischen Aldehyden und aliphatischen Ketonen zu Azomethinen (Schiffischen Basen) (III) kondensiert.



Dem Kondensationsprodukt desselben Amins I mit Benzaldehyd wurde aber später von anderen Autoren²⁾ auf Grund seines Verhaltens bei der Methylierung, Acetylierung und Nitrosierung eine Naphthoxazinstruktur (IIa) zugeschrieben.

Demzufolge wurde darauf hingewiesen, daß für diese Verbindung sowie für das von J. C. DUFF und E. J. BILLS³⁾ als Azomethinverbindung beschriebene 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)-[2-hydroxy-naphthyl-(1)-methylimid] sowohl die Azomethin-(III bzw. IV) als auch die Oxazinformel (II bzw. V) in Betracht zu ziehen sind⁴⁾.



1) Gazz. chim. ital. **33** I, 27 [1903].

2) N. AHMED, M. G. HEMPHILL und F. E. RAY, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2403 [1934]; F. E. RAY und W. R. HAEFELE, J. Amer. chem. Soc. **60**, 36 [1938].

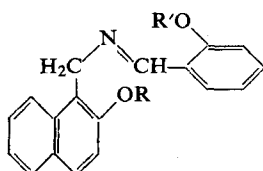
3) J. chem. Soc. [London] **1934**, 1307.

4) Elsevier's Encyclopaedia of organic Chemistry **12** B, 1602, 1615 [1950].

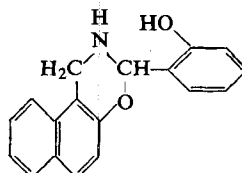
Andererseits können die Verbindung IV und einige mit ihr verwandte *o,o'*-hydroxylierte Schiffische Basen beständige Kupferkomplexe bilden, in denen das Metallatom sich als Ringglied auf der gemeinsamen Kante eines aus zwei Sechsringen bestehenden, orthokondensierten Ringsystems befindet⁵⁾, was aber mit der Azomethinstruktur gut im Einklang steht.

Daher schien es notwendig zu untersuchen, ob diese orthoständig dihydroxylierten Schiffischen Basen neben der Azomethinform auch in einer tautomeren Oxazininform auftreten können, ähnlich wie es bei den Kondensationsprodukten von Salicylamid mit Aldehyden beobachtet wurde⁶⁾.

Zu diesem Zwecke wählten wir Salicylaldehyd-[2-hydroxy-naphthyl-(1)-methylimid]⁵⁾ (VI),¹ das dem von N. AHMED, M. G. HEMPHILL und F. E. RAY⁷⁾ als Oxazin-derivat angenommenen Produkt bezüglich der Komponenten näher steht und deshalb zum Vergleich geeigneter ist.



VI: R, R' = H

VIII: R, R' = CH₃IX: R = CH₃; R' = HX: R, R' = COCH₃

VII

Während die Azomethinform dieser Verbindung zwei phenolische Hydroxylgruppen besitzt, würde die tautomere Oxazininform (VII) in der β -Stellung am Naphthalinring keine freie OH-Gruppe mehr aufweisen, dafür aber die Eigenschaften eines sekundären Amins zeigen.

So wurde die Verbindung VI, die mit alkoholischer Eisen(III)-chlorid-Lösung in der Kälte eine rotviolette Färbung gibt, zunächst mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung methyliert. Bei einem großen Überschuß von Dimethylsulfat erhält man das farblose Dimethoxyderivat VIII, dessen Konstitution auch durch Kondensation von 2-Methoxy-naphthyl-(1)-methylamin und 2-Methoxy-benzaldehyd sichergestellt wurde. Das Derivat VIII gibt naturgemäß keine Färbung mit Eisen(III)-chlorid.

Eine stufenweise Methylierung auf diesem Wege konnte nicht erzielt werden, da bei Anwendung von berechneten Mengen Dimethylsulfat hochmolekulare Gemische entstanden, aus denen die erwarteten *O*-Methyl-derivate nicht isoliert werden konnten.

Beim Behandeln derselben Verbindung VI mit Diazomethan entsteht dagegen ein gelbes kristallines Methylierungsprodukt, das mit alkoholischer Eisen(III)-chlorid-Lösung eine rotbraune Färbung gibt und, wie die Analyse zeigt, nur eine Methoxylgruppe enthält. Um festzustellen, welches Proton der beiden phenolischen Hydroxylgruppen substituiert wurde, wurde es durch Salzsäure hydrolysiert. Die Spaltprodukte waren Salicylaldehyd und 2-Methoxy-naphthyl-(1)-methylamin.

⁵⁾ C. DİKMEN und T. GÜNDÜZ, Chem. Ber. **89**, 2637 [1956].

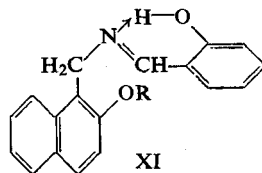
⁶⁾ V. MOUČKA und C. RÖGL, Ber. deutsch. chem. Ges. **59**, 756 [1926].

⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **56**, 2404 [1934].

Danach muß der entstandenen Monomethoxyverbindung die Konstitution IX zukommen, was auch durch die Synthese aus den Komponenten bestätigt wurde.

Bei dieser Reaktion wird also nur die β -ständige OH-Gruppe des Naphthalinrings methyliert, während das Proton der anderen phenolischen Hydroxylgruppe am Benzolring sich als nicht so beweglich erweist. Auch bei größerem Überschuß und längerer Einwirkung konnte diese phenolische OH-Gruppe durch Diazomethan nicht methyliert werden.

Da die Bestimmungen der aktiven Wasserstoffatome, nach¹ der Methode von Zerewitinoff gezeigt haben, daß die sowohl durch Methylierung von VI erhaltene als auch aus den Komponenten synthetisierte Monomethoxyverbindung IX noch ein aktives H-Atom besitzt, ist anzunehmen, daß das Proton der am Benzolring gebundenen OH-Gruppe durch Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung zum N-Atom der o-ständigen Azomethingruppe stabilisiert ist (XI) und nicht mehr die Beweglichkeit eines freien phenolischen Protons zeigt.



Die Methylierungsprodukte mit Dimethylsulfat und Diazomethan waren ausschließlich Azomethinderivate; tautomere Oxazinderivate von der Formel VII wurden nicht aufgefunden.

Übereinstimmend mit den Methylierungsergebnissen blieben alle Anstrengungen, die Substanz in die Nitrosoverbindung überzuführen und mit Pikrylchlorid sowie mit 1-Chlor-2,4-dinitro-benzol *N*-substituierte Derivate zu erhalten, erfolglos, was mit dem Fehlen einer sekundären Amingruppe zu erklären ist.

Zur Acetylierung wurde die Verbindung VI in Acetonlösung mit gasförmigem Keten behandelt. Die entstandene kristalline Diacetoxyverbindung (X) gibt, wie erwartet, keine Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

o-Methoxy-benzaldehyd-[2-methoxy-naphthyl-(1)-methylimid] (VIII)

a) *Durch Methylierung von Salicylaldehyd-[2-hydroxy-naphthyl-(1)-methylimid] (VI)*⁵⁾ mit Dimethylsulfat: 2.8 g VI werden bei 40° in 30 ccm 2 *n* NaOH gelöst und nach Zugabe von 2.5 g Dimethylsulfat 5 Min. geschüttelt. Ungeachtet des entstandenen Niederschlags wiederholt man diesen Vorgang noch 2mal mit je 2.5 g Dimethylsulfat, setzt zuletzt noch 10 ccm 2 *n* NaOH zu und erhitzt 15 Min. unter Umschütteln auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten wird das abgeschiedene Methylierungsprodukt abgesaugt, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit lauwarmem Wasser gewaschen, getrocknet und mehrmals aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 89°. Die Verbindung gibt mit Eisen(II)-chlorid keine Färbung und zeigt mit dem nach b) aus den Komponenten hergestellten Produkt keine Schmelzpunktniedrigung. Ausb. 1 g (32% d. Th.).

$C_{20}H_{19}NO_2$ (305.4) Ber. N 4.58 OCH_3 20.32 Gef. N 4.41 OCH_3 20.18

b) *Durch Kondensation von 2-Methoxy-naphthyl-(1)-methylamin mit 2-Methoxy-benzaldehyd*: In eine auf 40 bis 45° erwärmte Lösung von 2.2 g 2-Methoxy-naphthyl-(1)-methyl-

⁵⁾ A. EINHORN und E. SPRÖNGERTS, Liebigs Ann. Chem. **361**, 161 [1908].

⁹⁾ C. HELL und A. HOFMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 1676 [1905].

amin-hydrochlorid⁸⁾ und 1.3 g 2-Methoxy-benzaldehyd⁹⁾ in 50 ccm Äthanol werden unter Umschwenken 10 ccm einer warmen alkohol. *n* NaOH zugegeben. Das abgeschiedene Natriumchlorid wird noch warm abgesaugt und das Filtrat bei Zimmertemperatur über Nacht stehengelassen. Das entstandene Kondensationsprodukt wird abgesaugt, mit Wasser und Äthanol gewaschen. Aus Äthanol farbl. Kristalle vom Schmp. 89°, die mit Eisen(III)-chlorid keine Färbung geben. Ausb. 2.5 g (83% d. Th.).

$C_{20}H_{19}NO_2$ (305.4) Ber. N 4.58 OCH₃ 20.32 Gef. N 4.66 OCH₃ 20.29

Salicylaldehyd-[2-methoxy-naphthyl-(1)-methylimid] (IX)

a) *Durch Methylierung von Salicylaldehyd-[2-hydroxy-naphthyl-(1)-methylimid] (VI)*⁵⁾ mit Diazomethan: Eine Lösung von 2.8 g VI in 50 ccm Dioxan wird mit 50 ccm einer 3-proz. äther. Diazomethan-Lösung versetzt und unter Rückfluß bei Feuchtigkeitsausschluß und Eiswasserkühlung auf 35–40° erwärmt. Nach 5 Stdn. hört die Stickstoffentwicklung auf. Man destilliert Äther und Dioxan unter vermindertem Druck ab. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten. Man läßt über Nacht stehen und kristallisiert aus Äthanol. Gelbe Kristalle vom Schmp. 95°, die mit alkohol. Eisen(III)-chlorid-Lösung eine rotbraune Färbung geben. Der Misch-Schmp. mit der nach b) durch Kondensation der Komponenten dargestellten Verbindung war ohne Depression. Ausb. 2.5 g (85% d. Th.).

$C_{19}H_{17}NO_2$ (291.4) Ber. OCH₃ 10.65 Aktives H-Atom 1
Gef. OCH₃ 10.54 Aktives H-Atom 0.994

Aktive H-Atome von VI: $C_{18}H_{15}NO_2$ (277.3) Ber. 2 Gef. 1.952

Hydrolyse von IX: Eine Lösung von 1 g IX in 40 ccm Äthanol wird mit 1 ccm konz. Salzsäure und 1 ccm Wasser versetzt und 40 Min. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Dabei verschwindet die gelbe Farbe der Lösung. Man destilliert das Äthanol größtenteils ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mehrmals mit Äther aus. Nach dem Einengen der getrockneten Ätherauszüge bleibt *Salicylaldehyd* zurück, der in sein *p*-Nitrophenylhydrazon übergeführt wurde. Orangerote Kristalle vom Schmp. 225°. Der Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat war ohne Depression.

Die von den Ätherauszügen getrennte wäßr. Lösung wird unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Aceton gewaschen und aus Methanol/Aceton umkristallisiert. Schmp. 235° (Zers.). Der Misch-Schmp. mit *2-Methoxy-naphthyl-(1)-methylamin-hydrochlorid*⁸⁾ zeigte keine Erniedrigung.

b) *Durch Kondensation von 2-Methoxy-naphthyl-(1)-methylamin mit Salicylaldehyd*: In eine auf 40° erwärmte Mischung von 1.2 g Salicylaldehyd, 2.2 g 2-Methoxy-naphthyl-(1)-methylamin-hydrochlorid⁸⁾ und 40 ccm Äthanol werden 5 ccm 2*n* NaOH unter Umschwenken eingetragen. Nach kurzem Rühren scheiden sich die gelben Kristalle ab. Man beläßt 4 Stdn. bei Zimmertemperatur, saugt ab, wäscht mit Wasser und Äthanol und kristallisiert aus Äthanol um. Gelbe Nadeln vom Schmp. 95–96°. Ausb. 2 g (69% d. Th.). Die Verbindung gibt mit alkohol. Eisen(III)-chlorid-Lösung eine rotbraune Färbung.

$C_{19}H_{17}NO_2$ (291.4) Ber. N 4.80 OCH₃ 10.65 Gef. N 4.82 OCH₃ 10.63

o-Acetoxy-benzaldehyd-[2-acetoxy-naphthyl-(1)-methylimid] (*X*): Das zur Acetylierung benötigte Keten stellten wir nach der Anordnung von E. OTT, R. SCHRÖTTER und K. PACKENDORFF¹⁰⁾ dar. Wir haben aber, um die Berührungsfläche zu vergrößern, anstatt einer Glühbirne einen mit mehreren Wolframdrähten ausgestatteten Fraktionieraufsatz genommen.

¹⁰⁾ J. prakt. Chem. 130, 177 [1931].

In eine Lösung von 2.8 g VI in 30 ccm absol. Aceton wird etwa 5 Stdn. Keten geleitet. Die Gasentwicklung ist so zu regulieren, daß in 1 Min. 40–50 Blasen durch die Lösung gehen. Nachdem aus dem Reaktionsgemisch entnommene Proben mit alkoholischer Eisen(II)-chlorid-Lösung keine Färbung mehr geben, leitet man noch einige Min. Keten durch, destilliert das Aceton auf dem Wasserbad ab und entfernt die letzten Spuren des Lösungsmittels i. Vak. Der beim Erkalten erstarrte Rückstand wird auf Ton von flüssigen Anteilen befreit und aus Alkohol/Wasser (1:2) umkristallisiert. Farbl. Kristalle vom Schmp. 184–185°, die mit Eisen(III)-chlorid keine Färbung geben. Ausb. 2 g (55% d. Th.).

$C_{22}H_{19}NO_4$ (361.4) Ber. N 3.87 $COCH_3$ 23.82 Gef. N 3.75 $COCH_3$ 23.56

KURT ALDER, FRANZ HEINZ FLOCK und HANS WIRTZ

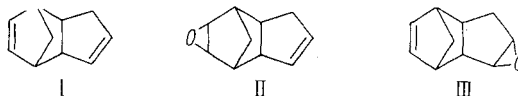
Über die Einwirkung von Bleitetraacetat auf die Doppelbindung des Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Systems

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.

(Eingegangen am 20. Dezember 1957)

Dicyclopentadien, Norbornen und Norbornadien ergeben mit Bleitetraacetat (BTA) in glatter Reaktion vornehmlich Derivate von Dihydroxy-Verbindungen neben Hydroxy-Verbindungen des Nortricyclens. Reaktionsgeschwindigkeit und Zusammensetzung der Endprodukte sind weitgehend abhängig von der Art des Reaktionsmediums.

Die Doppelbindung des Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Systems zeigt, wie K. ALDER und G. STEIN¹⁾ in einer Reihe von Untersuchungen nachweisen konnten, vielen Reagenzien gegenüber eine hervorragende Aktivität im Vergleich mit anderen nicht



konjugierten C=C-Verknüpfungen. Besonders organische Azide, aliphatische Diazoverbindungen, katalytisch erregter Wasserstoff und starke Säuren werden von der Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Doppelbindung wesentlich schneller aufgenommen, als von anderen isoliert ungesättigten Systemen. Sehr anschaulich sind die Verhältnisse am Dicyclopentadien (I) zu demonstrieren, in dem bekanntlich beide Doppelbindungstypen zur Verfügung stehen. An dieser Verbindung zeigte sich auch zum ersten Mal, daß der bevorzugt selektive Angriff eines Reagenzes auf das bicyclische System keine

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. **485**, 211, 223 [1931]; **501**, 1 [1933]; Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 613 [1934]; s. auch H. A. BRUSON und T. W. RIENER, J. Amer. chem. Soc. **67**, 723, 1178 [1945]; **68**, 8 [1946].